

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10162858 A**

(43) Date of publication of application: **19.06.98**

(51) Int. Cl

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21) Application number: **08316457**

(22) Date of filing: **27.11.96**

(71) Applicant: **DENSO CORP SHARP CORP**

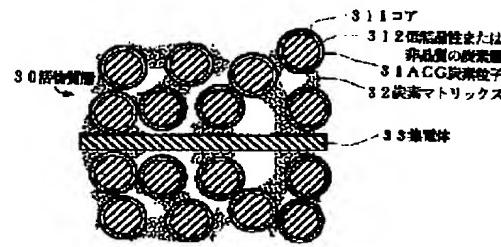
(72) Inventor:
**UEDA NAOKI
UESHIMA HIROSHI
MINATO KAZUAKI
MITACHI TAKEHITO
YAMADA KAZUO
NISHIMURA NAOTO**

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery of high capacity and high efficiency having a flat discharging potential and excellent low temperature characteristics.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with an electrode having, at least on the surface, an active material layer 30 comprising carbon grain (ACG carbon grain) 31 comprising a core 311 of crystalline carbon, and a low crystalline or amorphous carbon layer 312 formed on at least part of the surface of the core 311, and carbon matrix 32 covering at least part of the surface of the ACG carbon grain 31 obtained by baking resin in which ACG carbon grain 31 is dispersed to be held, and nonaqueous electrolyte including propylene carbonate PC and ethylene carbonate EC.



COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-162858

(43) 公開日 平成10年(1998)6月19日

(51) Int.Cl.⁶
H 01 M 10/40

識別記号

F I
H 01 M 10/40

Z
A
D

4/02
4/58

4/02
4/58

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-316457

(22) 出願日 平成8年(1996)11月27日

(71) 出願人 000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(71) 出願人 000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 植田 直樹
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72) 発明者 上嶋 啓史
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

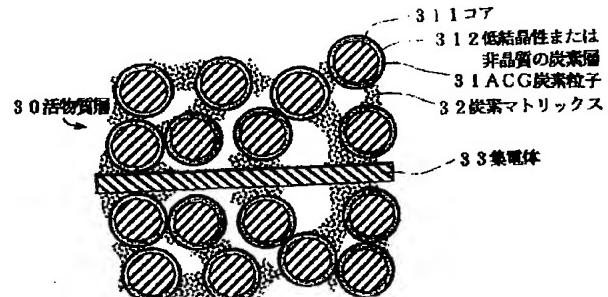
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量、高効率で、かつ平坦な放電電位をもち、低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供する。
【解決手段】 本発明の非水電解液二次電池は、結晶性の炭素よりなるコア311とコア311の少なくとも一部表面に形成された低結晶または非晶質の炭素層312とからなる炭素粒子(ACG炭素粒子)31と、ACG炭素粒子31の表面の少なくとも一部を覆うとともにACG炭素粒子31を分散保持する樹脂を焼成して得られる炭素マトリックス32と、からなる活物質層30を少なくとも表面に有する電極と、プロピレンカーボネート(PC)とエチレンカーボネート(EC)とを含有する非水電解液と、を具備することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶性の炭素よりなるコアと該コアの少なくとも一部表面に形成された低結晶または非晶質の炭素層とからなる炭素粒子（以下、ACG炭素粒子と称す）と、該ACG炭素粒子の表面の少なくとも一部を覆うとともに該ACG炭素粒子を分散保持する樹脂を焼成して得られる炭素マトリックスと、からなる活物質層を少なくとも表面に有する電極と、
プロピレンカーボネート(PC)とエチレンカーボネート(EC)とを含有する非水電解液と、
を具備することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】前記活物質層は、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分析における $1580\sim1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度に対する $1350\sim1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度の比が0.4以上であり、かつ黒鉛結晶構造のC軸方向の平均面間隔が $3.35\sim3.40\text{\AA}$ である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】前記活物質層は、全体の見かけ密度が $1.2\sim1.6\text{g/cm}^3$ であり、かつ空隙率が $26\sim44\%$ である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】前記活物質層において、該ACG炭素粒子と該炭素マトリックスとの重量比が $0.05\sim0.30$ である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】前記電極において、前記活物質層と集電体とが一体的に焼結形成されている請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】前記ACG炭素粒子において、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分析における $1580\sim1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度に対する $1350\sim1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度の比が0.4以上であり、黒鉛結晶構造のC軸方向の平均面間隔が $3.35\sim3.40\text{\AA}$ である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】前記結晶性の炭素よりなるコアにおいて、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分析における $1580\sim1620\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度に対する $1350\sim1370\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度の比が0.4以下であり、黒鉛結晶構造のC軸方向の平均面間隔が $3.35\sim3.40\text{\AA}$ である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】前記炭素マトリックスは、焼成により熱硬化性樹脂が炭化したものである請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】前記低結晶または非晶質の炭素層は、気相中における熱分解により炭素化された炭化水素を前記結晶性の炭素よりなるコアの表面に堆積させて形成した請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】前記電解液において、PCとECとが体積割合で、 $\text{PC}/(\text{PC}+\text{EC})$ の値が0.7以下となるように含まれる請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活物質として炭素材料を用いた電極と非水電解液とを具備する二次電池に関する、詳しくは、結晶性の高い炭素材料を活物質として用いた非水電解液二次電池の高容量、高効率化および低温特性の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池等の非水電解液10二次電池が、エネルギー密度が高い、高電圧化が可能である、等の理由から携帯用電気機器や電気自動車等のバッテリーとして注目されている。これらの機器では、冬季において、あるいは寒冷地での使用もあるため、低温でも容量および効率が低下しない非水電解液二次電池が求められている。

【0003】この非水電解液二次電池の電極用の活物質としては、コークス、黒鉛、黒鉛化炭素等の炭素材料が提案されているが、なかでも、黒鉛、黒鉛化炭素等の結晶性の高い炭素材料は、高容量である、放電電位が平坦である、等の理由から最も注目されている材料の一つである。一方、非水電解液の高誘電率溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)等の有機溶媒が高容量が得られるとして検討されている。しかし、溶媒によっては結晶性の高い炭素材料と反応性が高いものがあり、充放電を繰り返すうちに反応してしまい、そのままでは使用できないものがある。特にPCは電極の表面でガスの発生とともに溶媒が分解が起こり、容量および効率が低下するなどサイクル特性が良好ではない。また、安定な高誘電率溶媒としてECが検討されているが、ECは凝固点が高いため、低温での溶媒の粘度の上昇、析出等が起こり、さらにテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の低粘度溶媒と混合溶媒にして使用しても十分な低温特性が得られなかった。

【0004】そこで、特開平6-119939号公報で開示されているように、高誘電率溶媒としてPCとECとを混合して調製された有機溶媒が試みられているが、前述のように、PCが含まれているため充放電において40電解液の分解が起こり、高放電容量を満足することができなかつた。このように電解液の改良の他に、活物質として用いる結晶性の高い炭素を改良する試みもなされている。例えば、特開平5-121066号公報で開示されているように、結晶性の高い炭素のまわりを結晶性の低い炭素で覆うことが試みられている。容量および効率を低下させないためにには、できるだけ少量の結晶性の低い炭素で覆う必要があるが、この方法では薄層で完全に覆うことはかなり難しく、工業的に簡便で、効率的な方法ではない。

【0005】また、例えば、特開平6-132027号

公報で開示されているように、活物質となる炭素粒子を電極形成時に樹脂と混合し、焼成し、電極としてことで、活物質である炭素を樹脂の炭化物で結合した構造の電極が提案されている。この電極をもつ非水電解液二次電池は、樹脂の炭化物が主たる活物質である結晶性の高い炭素と電解液との反応を抑制して電解液の分解を抑制するという効果を有するものである。しかし、この非水電解液二次電池においても、樹脂を炭化した炭素は少量で多孔質であるため、結晶性の高い炭素の表面を完全に覆うことができず、電解液の分解の抑制効果は十分とは言えなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであり、高容量、高効率で、かつ平坦な放電電位をもち、低温特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、主たる活物質となる結晶性の高い炭素のまわりを低結晶性または非晶質の炭素層で覆った炭素粒子とし、かつ電極の形成に際し、上記炭素質物質を樹脂と混合し、不活性ガスまたは真空中で焼成し、炭素粒子が樹脂の炭化した炭素で覆われ結合された炭素質を含む電極とし、かつ電解液の溶媒として、ECとPCを含んだ混合溶媒とすることにより、電解液の分解が十分抑えられ、高容量、高効率で、かつ平坦な放電電位をもち、さらに低温での溶媒の粘度の上昇、析出等が生じないようにできることを見い出し、本発明を成すに至った。

【0008】即ち、本発明の非水電解液二次電池は、結晶性の炭素よりなるコアと該コアの少なくとも一部表面に形成された低結晶または非晶質の炭素層とからなるACG炭素粒子と、該ACG炭素粒子の表面の少なくとも一部を覆うとともに該ACG炭素粒子を分散保持する樹脂を焼成して得られる炭素マトリックスと、からなる活物質層を少なくとも表面に有する電極と、PCとECとを含有する非水電解液と、を具備することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解液二次電池は、従来の非水電解液二次電池のサイクル特性および低温特性を改善すべく、特定の材料から構成される電極を、負極、正極の少なくとも一方に用いたものであり、かつ特定の溶媒からなる非水電解液を用いた二次電池である。それゆえ、電池の種類は特に限定されるものではなく、用途に応じて選択することができ、例えばリチウム二次電池に用いることができる。リチウム二次電池として用いるときは、このような特定の材料から構成される電極を負極に用い、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn_xO₂等の金属酸化物を正極材料（活物質）として有す

る正極を用いることができる。

【0010】電池の形状についても特に限定されるものではなく、用途に応じて選択することができ、例えば、コイン型、ボタン型、円筒型、角型等の形状にすることができる。さらに、対極材料、セパレータ、などの電池を構成する他の部材についても、特に制限することなく使用することができる。以下、本発明の非水電解液二次電池の特定の材料から構成される電極および特定の溶媒からなる非水電解液の形態についてそれぞれ説明する。

- 10 【0011】先ず、電極の形態については、結晶性の炭素よりなるコアと該コアの少なくとも一部表面に形成された低結晶または非晶質の炭素層とからなるACG炭素粒子と、該ACG炭素粒子の表面の少なくとも一部を覆うとともに該ACG炭素粒子を分散保持する樹脂を焼成して得られる炭素マトリックスと、からなる活物質層を少なくとも表面に有するものである。従って、表面部分の他の部分の構造については特に限定されるものではなく、用途に応じて選択することができ、例えば、集電体等を内部にもつ構造とすることができる。このとき、活物質層と集電体とが一体的に焼結形成されているものが望ましい。これにより、活物質層を集電体に強固に結合させることができる。

- 20 【0012】なお、集電体は高導電率をもつものが好ましく、Cuからなるものを用いることができる。あるいは、Ni、ステンレス鋼(SUS)等を用いてもよい。また、電極の形状、大きさ等は特に限定されるものではなく、用途に応じて選択することができる。結晶性の炭素よりなるコアは、結晶性の高い黒鉛構造を有する炭素からなり、天然黒鉛、黒鉛化炭素等から形成できる。その形状は、球状、塊状、鱗片状、繊維状等の物を用いることができる。これらは周知の方法により製造できる。但し、粒径が小さすぎたり、比表面積が大きいと、このコアの表面を覆う低結晶性または非晶質の炭素層および炭素マトリックスの量が多く必要となり、容量が低下する。反対に、粒径が大きすぎると、電極表面の凹凸が大きくなるため、セパレータを貫通し、ショートを発生させる恐れがある。さらに、比表面積を小さくし、かつ高容量のものとするため電解質の均一な吸収および放出を行わせるには、球状もしくは球状に近い形状が好ましい。

- 30 【0013】このようなコアとして具体的には、体積平均粒径は1~80μm、好ましくは1~20μmであり、また、BET比表面積は1~80m²/g、好ましくは1~15m²/gであるものが良い。また、石油ピッチ、コールタール等より形成されるメソフェーズ小球体を黒鉛化した高結晶の球状炭素粒子からなることが好ましい。

- 40 【0014】このような結晶性の炭素よりなるコアにおいて、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分析における1580~1620cm⁻¹の範囲のピーク強度

に対する $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度の比が0.4以下であり、黒鉛結晶構造のC軸方向の平均面間隔(d_{002})が $3.35\sim3.40\text{ \AA}$ であることが望ましく、さらには d_{002} は $3.35\sim3.37\text{ \AA}$ であることがより好ましい。これにより、高容量で放電電位が平坦な電池とすることができます。このピーク強度比が0.4より大きいか、あるいはこの d_{002} が 3.40 \AA より大きいと、結晶性が低く、高容量で放電電位が平坦な電池とならない。また、黒鉛結晶構造のC軸方向の結晶子の大きさ(L_c)の平均値は 200 \AA 以上であることが好ましい。

【0015】また、コアの少なくとも一部表面に形成される低結晶または非晶質の炭素層は、その形成方法として特に限定されるものではなく、液相のピッチやタール等に結晶性の高い炭素を浸漬し、表面にコートし、焼成して形成することができる。また、気相中における熱分解により炭素化された炭化水素を結晶性の炭素よりもなるコアの表面に堆積させて形成することもできる。

【0016】このとき、後者の方法は、薄く均一に層を形成することができるため、望ましい形態である。この気相の炭化水素としては、プロパン、トルエン、アセチレン、天然ガスを用いることができる。このような結晶性の炭素よりもなるコアと低結晶または非晶質の炭素層とからなるACG炭素粒子においては、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分析における $1580\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度に対する $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度の比が0.4以上であることが望ましく、さらにはこのピーク強度比は0.6以上であることがより好ましい。このピーク強度比が0.4以下であると、低結晶または非晶質の炭素層での覆われ方が少なく、電解液の分解につながる。また、この黒鉛結晶構造のC軸方向の平均面間隔(d_{002})は、前述したコアの黒鉛結晶構造のC軸方向の平均面間隔の値をほぼそのまま示すこと、即ち、 $3.35\sim3.40\text{ \AA}$ であることが好ましい。コアのピークが、低結晶性および非晶質の炭素層のピークに隠れるほど厚く炭素層でコアを覆うと容量が低下する。

【0017】また、活物質層を構成する炭素マトリックスは、焼成により熱硬化性樹脂が炭化したものであることが望ましい。これにより、焼成時に形状が保たれやすくなる。なお、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂等残炭率の高いものが好ましい。残炭率が低いほど樹脂炭化物でACG炭素粒子を覆う割合が低下し、電解液の分解による容量の低下や、電極の強度の低下につながる。具体的には、残炭率は30%以上が望ましく、さらには60%以上がより好ましい。

【0018】ACG炭素粒子および炭素マトリックスからなる活物質層は、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分析における $1580\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度に対する $1350\sim1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲

のピーク強度の比が0.4以上であることが望ましく、さらにはこのピーク強度の比が0.7以上であることがより好ましい。0.4より小さいと低結晶または非晶質の炭素層および炭素マトリックスの覆われ方が少なく、電解液の分解につながる。また、黒鉛結晶構造のC軸方向の平均面間隔(d_{002})は、前述したコアの黒鉛結晶構造のC軸方向の平均面間隔の値をそのまま示すこと、即ち、 $3.35\sim3.40\text{ \AA}$ であることが望ましい。コアのピークが低結晶または非晶質の炭素層および炭素マトリックスのピークに隠れるほど厚く結晶性の炭素で覆うと容量が低下する。

【0019】活物質層は、全体の見かけ密度が $1.2\sim1.6\text{ g/cm}^3$ であり、かつ空隙率が $26\sim44\%$ であることが望ましい。これにより、容量をさらに大きくすることができる。また空隙が大きくなるため、特に、リチウム二次電池においてはLiイオンの移動抵抗が小さくなり負荷特性が良好となる。この見かけ密度が 1.2 g/cm^3 より低いと容量が小さくなり、反対に見かけ密度が 1.6 g/cm^3 より大きいと空隙が小さくなるため、Liイオンの移動抵抗が大きくなつて負荷特性が悪くなる。ここで、見かけ密度は活物質層の重量を活物質層の体積で除した値である。空隙率は、ACG炭素粒子及び樹脂の炭化物の真密度、及びそれらの重量比と見かけ密度より算出する。

【0020】さらに、この活物質層においては、ACG炭素粒子の重量をW1、炭素マトリックスの重量をW2としたときの、ACG炭素粒子と炭素マトリックスの重量比(W2/W1)は、 $0.05\sim0.3$ であることが望ましい。W2/W1が0.3より大きいとき、即ち炭素マトリックスが多いと放電容量が低下し、反対にW2/W1が0.05より小さいとき、即ち炭素マトリックスが少ないと電極の強度が低下する。

【0021】以上のような構成をもつ電極の具体的な形成方法としては、先ずACG炭素粒子粉末と液状の熱硬化性樹脂を溶媒に溶かしたものと混合してペースト状にし、集電体上に塗布する。このとき、塗布性等により他の樹脂との混合樹脂としてもよい。熱硬化性樹脂、または樹脂混合物の固形分のACG炭素粒子に対する配合割合は、5~40%が好ましく、さらには7~20%であることがより好ましい。配合割合が5%より少ないと、塗布による電極の形成が難しくなるだけでなく焼成後の炭化物が少なくなり、電極強度が低下する。また、反対に配合割合が40%より多いと放電容量が低下する。

【0022】続いて、この集電体に塗布されたペーストを乾燥、加熱硬化して硬物とする。このとき、加熱硬化処理は、活物質層の密度を上げ、面を出すためにホットプレス等で行うことが好ましい。あるいは、これとは別に、固体状の樹脂を用いることもできる。ACG炭素粒子と樹脂粉末を混合し、プレス等により成形する。この成形に際し、ポリビニルブチラール等の接着剤を添加

してもよい。

【0023】この硬化物もしくは成形物を、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気、または真空中で加熱する。これにより、樹脂が炭化してACG炭素粒子と焼結しあい、活物質層と集電体とが一体化した電極が形成される。このとき炭化のための加熱は、炭化のための温度から集電体が溶けないための温度範囲、即ち400°C~1000°Cとすることが好ましい。

【0024】次に、非水電解液の形態について説明する。この非水電解液は、溶媒に電解質（溶質）を溶かした電解液であり、溶媒にはECとPCとが含まれるもの用いる。この溶媒としては、PCとECとが体積割合で、 $PC/(PC+EC)$ の値が0.7以下となるように含まれるものが望ましい。 $PC/(PC+EC)$ の値が0.7より大きくなると電解液の分解が生じやすくなる。なお、この溶媒には、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルエーテル等の低粘性の有機溶媒を一種以上含むものを用いてよい。このような低粘性の有機溶媒を含ませることにより、低温特性がさらに優れた非水電解液二次電池となる。このとき、PCとECの合計と前記低粘性の溶媒の割合は、PCとECの合計が溶媒全体に対して体積割合で20~80%、好ましくは40~60%となるよう混合された混合溶媒であることが良い。PCとECの合計が60%より大きいと粘度が高く、40%より小さいと塩の解離が不十分となり、負荷特性が悪くなる。

【0025】電解質としては、電池の種類に応じて選択することができる。例えば、リチウム二次電池とする場合、電解質としては、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiCF₃SO₃等のLi塩を用いることができるが、特にLiPF₆は導電率が高く好ましい。また、このLi塩を含む電解液では、Li塩を0.5~1.5モル/リットル程度溶かしたもののが好ましい。

【0026】

【作用】本発明の非水電解液二次電池では、結晶性の炭素よりなるコアの表面が、低結晶または非晶質の炭素層と炭素マトリックスとの結晶性の低い炭素で二重に覆われ、十分に表面が結晶性の低い炭素で覆われて電解液と直接接触する面が少なくなるため、電解液の分解が抑えられる。この結果、電解液の分解に伴う容量及び効率の低下が抑えられる。このため、本発明の非水電解液二次電池は、高容量、高効率で、かつ平坦な放電電位をもつ。

【0027】また、非水電解液の溶媒としてPCとECを混合した有機溶媒を用いるため、低温特性の優れた非水電解液二次電池とすることができます。

【0028】

【実施例】以下、本発明を、リチウム二次電池に用いた場合について詳細に説明するが、本発明は、下記実施例

に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適時変更して実施できるものである。

（実施例1-1）本発明の非水電解液二次電池の電解液分解抑制効果を評価するため、本実施例では図1に示すように、電池容器1において、正極2と負極3とがセパレータ4を間にはさんで交互に複数枚積層され、電解液5に浸漬されて構成されている簡易なリチウム二次電池6を作製した。以下、作製手順および電解液分解抑制効果について説明する。

10 [正極2] 正極活物質としてLiCoO₂を用い、導電剤として人造黒鉛を用い、さらに集電体としてアルミニウム箔を用いて正極を作製した。この正極の作製では、結着剤としてPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を用い、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）を溶媒として、LiCoO₂と人造黒鉛とを含むスラリーを調整した。このスラリーを集電体の両面にドクターブレード法にて塗布し、80°Cで乾燥し、正極を形成した。

[負極3] 本実施例の二次電池用の負極3は、その拡大一部断面図を図2に模式的に示すように、ACG炭素粒子31および炭素マトリックス32からなる活物質層30と集電体33とからなり、かつACG炭素粒子31は、結晶性の高い炭素よりなるコア311と低結晶または非晶質の炭素層312とからなる。

【0029】コア311としては、メソフェーズ小球体を黒鉛化した黒鉛粒子を用いた。この粒子の体積平均粒径は約10μm、BET比表面積は約2.8m²/gである。また、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分析における1580~1620cm⁻¹の範囲のピーク強度に対する1350~1370cm⁻¹の範囲のピーク強度の比は0.22であり、黒鉛結晶構造のC軸方向の面間隔(d₀₀₂)は3.36Åであり、真密度は2.2g/cm³で、結晶性の高い黒鉛粒子である。

【0030】この黒鉛粒子からなる黒鉛粉末を反応管内に入れ、プロパン濃度約25%のプロパンと窒素の混合ガスの雰囲気で、750°Cに加熱した。この加熱処理により、コア311の表面に低結晶性または非晶質の炭素層312が形成され、ACG炭素粒子31が得られた。こうして得られたACG炭素粒子31においては、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分析における1

40 580~1620cm⁻¹の範囲のピーク強度に対する1350~1370cm⁻¹の範囲のピーク強度の比は0.68であり、黒鉛結晶構造のC軸方向の面間隔(d₀₀₂)は3.36Åであり、真密度は2.2g/cm³であった。また、コア311の表面の低結晶または非晶質の炭素層312の重量割合は約14%であった。

【0031】また、熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂を用い、エタノールで希釈したフェノール樹脂溶液をあらかじめ調製しておき、このACG粒子31とこのフェノール樹脂溶液とをフェノール樹脂固形分として90:50で配合し、NMPでペースト状にし、Cu箔からな

る集電体33の両面にドクターブレード法にて塗布した。続いて、この塗布物を80°Cで1時間乾燥後、0.5 ton/cm²、150°Cでホットプレスすることにより密度を上げるとともに、熱硬化性樹脂を硬化させた。

【0032】次に、これをプレスで電極の形に打抜き、これを焼成炉にいれ、窒素雰囲気中で750°Cで3時間焼成し、活物質層30が集電体33と一体となった電極3を得た。この電極の形成に際し、用いた樹脂は固形分の残炭率が約6.2%であったため、結局、活物質層30内の炭素の割合は、およそ(コア311)：(低結晶または非晶質の炭素層312)：(炭素マトリックス32)=78:12:6であった。また活物質層30の見かけ密度は1.4 g/cm³、空隙率は3.3%であった。また、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分析における1580~1620 cm⁻¹の範囲のピーク強度に対する1350~1370 cm⁻¹の範囲のピーク強度の比は0.74、黒鉛結晶構造のC軸方向の平均面間隔(d₀₀₂)は3.36 Åであった。

【電解液分解抑制効果の評価方法】前記により作製した正負極を用い、また1モル/リットルのLiPF₆の溶質と、体積割合でPC 25%、EC 25%、DEC 50%の混合溶媒と、からなる電解液5と、厚さ25 μmの多孔質ポリエチレン膜からなるセパレータ4と、を用いて、図1に示すリチウム二次電池6を作製した。

【0033】このリチウム二次電池を用い、負極単位面積当たりで3.3 mA/cm²の電流密度で充電を、0.66 mA/cm²で放電を行った。この充放電時に発生するガス量を測定することにより、電解液分解抑制効果を評価する。このリチウム二次電池について、充放電時に発生したガス量の測定結果を表1及び図3に示す。なお、表1及び図3では、後述する比較例1-2のリチウム二次電池における発生ガス量を基準とし、これを1とした比の値で発生ガス量を示した。以下の実施例および比較例においても同様である。

(実施例1-2) 電解液の溶媒の組成を体積割合でPC:EC:DEC=35:15:50とした以外は、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0034】このリチウム二次電池を用いて実施例1-1と同様の条件で充放電を行い、充放電時に発生したガス量を測定した。この測定結果を表1及び図3に併せて示す。

(実施例1-3) 電解液の溶媒の組成を体積割合でPC:EC:DEC=45:5:50とした以外は、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。*

* 【0035】このリチウム二次電池を用いて実施例1-1と同様の条件で充放電を行い、充放電時に発生したガス量を測定した。この測定結果を表1及び図3に併せて示す。

(比較例1-1) 負極の作製に際し、コアとなる黒鉛粒子の周りに低結晶性または非晶質の炭素層を付ける工程を除き、黒鉛粒子をそのままフェノール樹脂と混合し、実施例1-1と同様に焼成して形成した。この負極において、アルゴンレーザーを用いたラマンスペクトル分析

10における1580~1620 cm⁻¹の範囲のピーク強度に対する1350~1370 cm⁻¹の範囲のピーク強度の比は0.4であった。この負極を用い、他は実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0036】このリチウム二次電池に用いて実施例1-1と同様の条件で充放電を行い、充放電時に発生したガス量を測定した。この測定結果を表1及び図3に併せて示す。

(比較例1-2) 電解液の溶媒の組成を体積割合でPC:EC:DEC=35:15:50とした以外は、比

20較例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0037】このリチウム二次電池に用いて実施例1-1と同様の条件で充放電を行い、充放電時に発生したガス量を測定した。この測定結果を表1及び図3に併せて示す。

(比較例2) 負極の作製に際し、黒鉛粒子をそのままPVDE(ポリ塩化ビニリデン)により結着し、電極とした。即ち、黒鉛粒子と結着剤としてのPVDEを90:10で配合し、NMPでペースト状にし、Cu集電体箔の両面にドクターブレード法にて塗布した。80°Cで1時間乾燥後、常温プレスで0.5 ton/cm²でプレスし、密度を上げ、その後プレスで電極形状に打抜いた。このようにして得られた電極を用い、実施例1-1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0038】このリチウム二次電池に用いて実施例1-1と同様の条件で充放電を行い、充放電時に発生したガス量を測定した。この測定結果を表1及び図3に併せて示す。

【電解液分解抑制効果の評価】表1及び図3より、PCを混合した電解液においても、充放電時の発生ガス量が低く抑えられていることがわかる。また特に、PCとECの割合、PC/(PC+EC)の値が0.7以下において特に顕著であることがわかる。

【0039】

【表1】

		実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	比較例1-1	比較例1-2	比較例2
主たる活物質	ACG炭素	ACG炭素	ACG炭素	黒鉛	黒鉛	黒鉛	
結着剤	炭化物	炭化物	炭化物	炭化物	炭化物	PVDF	
電解液(%)	PC	25	35	45	25	35	25
	EC	25	15	5	25	15	25
	DEC	50	50	50	50	50	50
発生ガス量比	0.04	0.07	0.73	0.11	1	0.58	

【0040】(実施例2) 低温特性を評価するため、図4に示すコイン型のリチウム二次電池10を作製した。電極の作製に際しては、正極12、負極13とも片面塗布とし、電極形状が直径約15mmであること以外は、実施例1-1と同様にして作製した。なお、電解液15の溶媒の組成は体積割合でPC:EC:DEC=25:25:50である。セパレータ14は、厚さ25μmの多孔質ポリエチレン膜からなる。

【0041】このリチウム二次電池10を用い、恒温槽内で-20~20℃の間の所定の温度で放電容量を測定した。放電容量の測定は、電極面積当たりの放電電流密度を0.66A/cm²とし、4.2Vから2.75Vの間で定電流放電することにより行った。図5に、20℃の時の容量を1としたときの各温度の放電容量の比を示す。以下の比較例においても同様である。

(比較例3) 電解液の溶媒の組成を体積割合でEC:DEC=50:50とした以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池について、実施例2と同様にして-20~20℃の間の所定の温度で放電容量を測定した。この測定結果を図5に併せて示す。

(比較例4) 電解液の溶媒の組成を体積割合でPC:DEC=50:50とした以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。このリチウム二次電池について、実施例2と同様にして-20~20℃の間の所定の温度で放電容量を測定した。この測定結果を図5に併せて示す。

〔低温特性の評価〕図5より、実施例2のリチウム二次電池では、-20~20℃において容量の低下が少ないことがわかり、低温特性が非常に良好であることがわかる。

【0042】

* 【効果】本発明の非水電解液二次電池は、高容量、高効率で、かつ平坦な放電電位をもつため、携帯用電気機器や電気自動車等のバッテリーとして利用でき、さらに低温特性に優れるため、冬季において、あるいは寒冷地においても利用できる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】この図は、実施例1-1の非水電解液二次電池の概略図である。

【図2】この図は、実施例1-1の非水電解液二次電池の負極の一部拡大断面模式図である。

【図3】この図は、実施例1-1~3、並びに比較例1-1、2、および比較例2の非水電解液二次電池において、充放電時に発生するガスの量をそれぞれ示すグラフである。

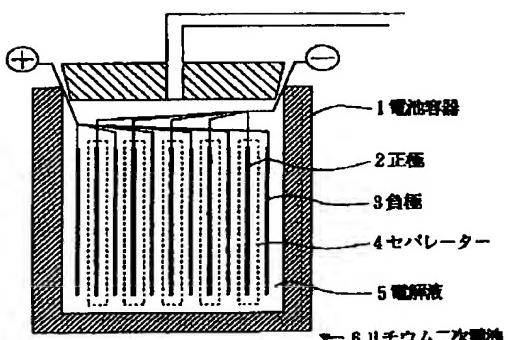
【図4】この図は、実施例2の非水電解液二次電池の概略図である。

30 【図5】この図は、実施例2および比較例3、4の非水電解液二次電池において、-20~20℃での放電容量の大きさの変化をそれぞれ示すグラフである。

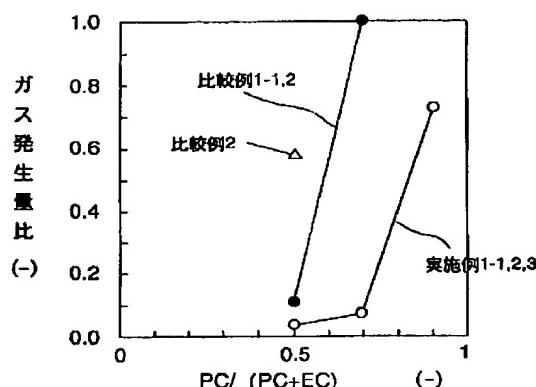
【符号の説明】

- 1 電池容器
- 2 正極
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 電解液
- 6 リチウム二次電池
- 40 30 活物質層
- 31 ACG炭素粒子
- 311 コア
- 312 低結晶性または非晶質の炭素層
- 32 炭素マトリックス
- 33 集電体

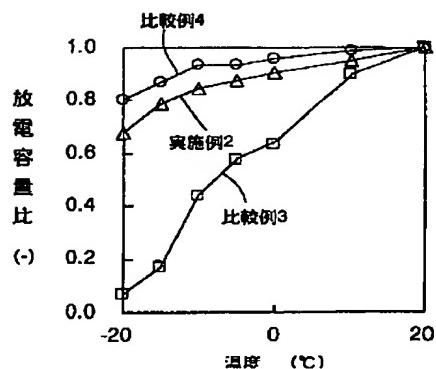
【図1】



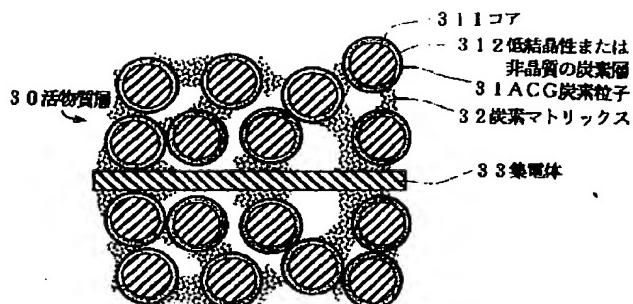
【図3】



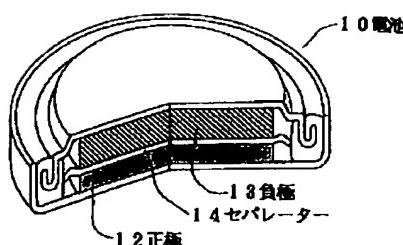
【図5】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 渕 和明
大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ
株式会社内
(72) 発明者 見立 武仁
大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ
株式会社内

(72) 発明者 山田 和夫
大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ
株式会社内
(72) 発明者 西村 直人
大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ
株式会社内